

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-192652  
(P2002-192652A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG 4 F 1 0 0
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
7/04		7/04	4 K 0 2 4
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-395454 (P2000-395454)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市脊野町膳所1番地

(72) 発明者 西浦 直樹

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社研究開発部内

(72) 発明者 野田 和裕

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社研究開発部内

最終頁に続く

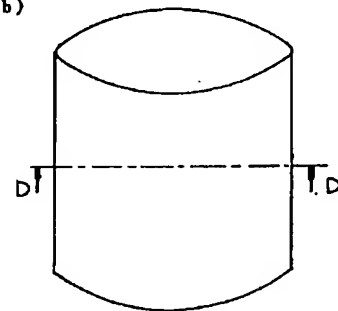
(54) 【発明の名称】 金属化ポリイミド系フィルム

(57) 【要約】

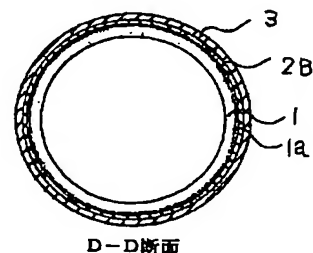
【課題】 高温でも密着性に優れた表面導電金属化ポリイミド系のウェーブ状又は無端管状のフィルムの提供。

【解決手段】 ポリイミド系樹脂の有する線膨張係数以下の線膨張係数を有する微細繊維状無機化合物粉体Aが表面部分に多く偏在分散されてなるポリイミド系フィルム(1)であり、そして該フィルム表面が導電性金属Bの物理的薄膜形成手段により形成される導電性金属薄膜層(2B)と電解メッキ法により形成される導電性金属厚膜層(3)とで順次密着積層され構成されていることを特徴とする金属化ポリイミド系フィルム。該フィルムがウェーブ状である場合は、例えばFPC基板に、無端管状である場合は、複写機の電磁誘導法の加熱用ベルトとして使用可能である

(1b)



(1c)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリイミド系樹脂の有する線膨張係数以下の線膨張係数を有する微細繊維状無機化合物粉体 A が表面部分に多く偏在分散されてなるポリイミド系フィルム (1) であり、そして該フィルム表面が導電性金属 B の物理的薄膜形成手段により形成される導電性金属薄膜層 (2B) と電解メッキ法により形成される導電性金属厚膜層 (3) とで順次密着積層され構成されていことを特徴とする金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 2】前記微細繊維状無機化合物粉体 A が比重 2.5~4 のウイスカ状の無機化合物粉体である請求項 1 に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 3】前記微細繊維状無機化合物粉体 A がウイスカ状のチタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素及びアルミナの群から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 又は 2 に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 4】前記微細繊維状無機化合物粉体 A がポリイミド系樹脂に対して 2~10 重量%含有されてなる請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 5】前記ポリイミド系フィルム (1) が無端管状ポリイミド系フィルムである請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 6】前記無端管状ポリイミド系フィルムに実質的に均一分散状態で導電性カーボンブラック粉体も含有してなることを特徴とする請求項 5 に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 7】前記導電性カーボンブラック粉体がポリイミド系樹脂に対して 5~15 重量%含有されてなる請求項 6 に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 8】前記導電性金属 B が銅、ニッケル又はアルミニウム、導電性金属厚膜層 (3) が銅又はニッケルのいずれか 1 種よりなる請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 9】前記物理的薄膜形成手段が 80~160℃下での導電性金属 B をターゲットとするスパッタリング法によりなる請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

【請求項 10】前記導電性金属薄膜層 (2B) の膜厚が 100~1000 nm、導電性金属厚膜層 (3) の膜厚が 1~50 μm よりなる請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の金属化ポリイミド系フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改良された金属化ポリイミド系フィルムに関する。該フィルムは例えば FPC (フレキシブルプリント) 用基板、複写機用部材等に有効に使用される。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミドが他のポリマーに比較して種々優れた特性を有していることから、その用途は多方面に渡っている。中でも銅箔とポリイミドフィルムとを接着複合して FPC (フレキシブルプリント) 基板としての使用が多い。又最近では中間転写方式を採用入れたカラー複写機のベルト状感光体とか、ベルト状中間転写体の部材としての利用も検討され、一部実用もされてきている。

【0003】FPC 基板で重要なのは、ポリイミドフィルムに、より薄い銅箔を如何にして強力に接着するかと言うことである。この接着の点では問題はないが、この銅箔の場合の厚さについては生産技術上限度があるのが欠点である。そこでこの厚さの点を解決するために、例えば蒸着法で銅を蒸着するとか、メッキ法 (無電メッキ-電解メッキ) によって銅を鍍着するとか、或るいはこの両法を組み合わせるとかの手段が検討され、特許出願も多数なされている。該手段は銅箔より薄く、しかも厚さを自由にコントロールできる点で有効ではあるが、問題は該フィルムとの密着力の点である。この密着力改善のための手段についても鋭意検討がなされており、これについても多数の特許出願がなされ提案されている。しかしながら現状では、例えば反復折曲げに対しても、高温での使用に対しても、実用できるのに十分な密着力をもってなる、(極薄銅張り) FPC 基板は得られていないのが実状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者等は、ポリイミドフィルムに銅等の導電性金属が自由に所望する極薄厚さで密着形成され、そしてこれが高温で使用されても、更に反復折曲動作を行うベルト状で使用されても剥離することなく、実用レベルにまで改善される金属化ポリイミドフィルムを開発することを課題として鋭意検討をしてきた。その結果遂にその解決手段を見出すことができ、本発明に到達した。かくして見出された発明は次の解決手段に記載するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、請求項 1 に記載する金属化ポリイミド系フィルム (以下 M・PI フィルムと呼ぶ) であり、それはポリイミド系樹脂 (以下 PI 樹脂と呼ぶ) の有する線膨張係数以下の線膨張係数を有する微細繊維状無機化合物粉体 A (以下単に微細繊維粉体 A と呼ぶ) が表面部分に多く偏在分散されてなるポリイミド系フィルム (1) であり、そして該フィルム表面が導電性金属 B の物理的薄膜形成手段により形成される導電性金属薄膜層 (2B) と電解メッキ法により形成される導電性金属厚膜層 (3) とで順次密着積層され構成されていことを特徴とするものである。

【0006】そして前記請求項 1 に関連して請求項 2~10 に記載する発明も提供しているが、就中請求項 6、7 は請求項 1 の金属化ポリイミド系フィルムの形態が無

端管状フィルムに対しての発明であり、該フィルム基体の全体を特に導電性カーボンブラックにより半導電性も付与したものも合わせて提供している。このように半導電性も有することで、請求項 1 の一つである金属化無端管状ポリイミド系フィルムに半導電性も付与することができる。この半導電性も有することで、例えば裏面からの帯電ができるようになる。これは例えばカラー複写機の間転写ベルト部材としての使用も可能になり、多用途性がより一層拡大されることになる。本発明は前記の通りであるが、詳細には次の実施形態で説明する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】まず本発明である M・PI フィルムの基体を構成する PI 樹脂は、一般に知られている熱硬化性又は熱可塑性を有する芳香族 PI 樹脂及び芳香族ポリアミドイミド (PAI 樹脂) を言い、この中から適宜選択し使用される。従って PI 樹脂の出発原料である芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン、PAI 樹脂の場合の芳香族トリカルボン酸一無水物と芳香族ジアミンの種類とか、各々の該原料の組み合わせとその数には特に制限はない。勿論これら樹脂が適宜ブレンドされたブレンド PI 樹脂であっても良い。

【0008】前記 PI 樹脂が、熱硬化性か熱可塑性かは出発原料の種類によって決まる。つまりポリマ主鎖中に例えば 2 個以上の  $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$  等が結合されるような該原料を使うと熱可塑性になりやすく、これらが 1 個又は有しない該原料を組み合わせると熱硬化性になる。一方 PAI 樹脂に関しては、既にアミド基を有していることで一般には熱可塑性である。尚特殊な樹脂として、フッ素結合 PI 樹脂 (例えばポリマ主鎖にフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基を有するもの) が挙げられる。このものは離型性の点で他の樹脂よりも優れている。以上の各樹脂の中で何を選択するかは、その用途における要求特性によるが、総合的には熱硬化性 PI 樹脂がよい。

【0009】そして前記 PI 系樹脂の形態は、(長尺)フィルムか、請求項 5 で提供する無端 (継ぎ目なし) 管状フィルムのいずれかである。そしていずれの場合にも、特に該樹脂の有する線膨張係数 (熱膨張係数) 以下の低線膨張係数を有する微細繊維粉体 A が分散含有され、しかもその分散含有状態が該フィルムの表面となる部分に多く偏在してなると言うものである。

【0010】前記微細繊維粉体 A が表面に偏在分散される PI フィルム (以下 A・PI フィルムと呼ぶ) の厚さ、幅、(無端管状フィルムにあつては) 直径は、該樹脂自身の有する機械的物性 (強度、柔軟性等)、使用形態等によって適宜であるが、一般には厚さ 50~150  $\mu m$ 、幅 1000mm 以下、直径 600mm 以下である。尚、長尺フィルムについては一般にウェブ状で取り扱われる。

【0011】前記特に A・PI フィルムで特定されるの

は次のような理由による。まず特に微細繊維粉体 A が選ばれる理由から説明する。作用機構は定かでないが、後述する物理的薄膜形成手段による導電性金属薄膜層 (2B) との密着性が、他の手段によるものよりも顕著に現れることと、PI 系樹脂との混合相和性が比較的良好である等による。しかしながらこのような理由の中でも、更に線膨張係数によって制限される。これは特に高温領域 (例えば 150~200℃) での使用に際して、基体としての PI 系フィルム面に密着形成されている導電性金属薄膜層 (2B) と導電性金属厚膜層 (3) とからなる導電金属層間との密着力が低下して部分的剥離を起こすようなことがなくなることによる。この効果は該フィルムの線膨張がより小さくなったためではないかと考えられる。従って微細繊維粉体 A に該当していても、使用する PI 系樹脂の持つ線膨張係数を越えた該粉体 A では、密着力が低下傾向になるので本発明から除かれる。本来金属と樹脂とは異質のもので線膨張係数も 1~2 桁と異なる。ましてや高温では益々両者の該膨張率の差が大きくなり、ついには層間密着力の低下作用になって現れる。本発明においてもこのような一般見解と同じに考えられるが、しかしながら本発明では特に PI 系樹脂以下の線膨張係数を持つ微細繊維粉体 A に限ってこのような現象は起こらない。これがどのような作用機構かも定かではない。

【0012】そして前記特定される微細繊維粉体 A であっても、更に PI フィルム中での分散状態にも規制され、特に表面となる部分に多く偏在して分散している必要がある。決して厚み方向全体に渡って均一に分散するとか、逆に裏面部分に多く偏在して分散するといったものであつてはならないと言うことである。この理由は次の通りである。まず表面部分に多く偏在することで、該フィルム面に形成される物理的薄膜形成手段による導電性金属薄膜層 (2B) の密着力がより強固になる。これは該フィルムの表面が (多くの微細繊維粉体 A の存在によって) 既に密着に有効に作用する微細凹凸面が形成されていて、そこに更に導電性金属 B の物理的薄膜形成手段がとられることで、それにより高速で飛び出してくる活性導電性金属 B 粒と微細繊維粉体 A との間に、より大きい密着作用が働くためではないかと考えられる。又微細繊維粉体 A が表面部分に存在することで、PI 系フィルム自身の有する柔軟性に実質的変化がなく、ベルトとして必要な円滑な回転と耐久性への悪影響を防ぐことができる。更には該フィルムの表面から裏面に向って断熱的になっているので、表面での加熱効率も良くなる。尚、ここで表面となる部分に多く偏在して分散するとの意味は、表面にのみ層状に分散した状態が最も好ましいことではあるが、前記の理由に述べる作用効果に対して、大きく悪影響を及ぼすようなことがない限り、若干の内部分散はあつても良いと言うことである。

【0013】微細繊維粉体 A は具体的には次の通りであ

る。まず該粉体Aは前記するように、特に線膨張係数において少なくともPI系樹脂の有する線膨張係数と同じか、それよりも小さいことが必要である。数値上では基準となるPI系樹脂の有する線膨張係数が、(分子構造によって変わるが)一般に $(1 \times 10^{-5}) \sim (9 \times 10^{-5}) \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ の範囲にあるので、これ以下と  
言うことになるが、より小さくて両者の差が大きくなる程前記に言う効果は大きくなるので好ましい。該粉体の形状は特に微細繊維状であり、決して粒状であってはな  
らないことも条件である。これは単なる粒子であると、  
これが表面に多く偏在分散する状態では表面から離脱し  
易い状態にあることと、表面に現れる微細凹凸が不規則  
的に形成され易いこと及び前記物理的薄膜形成手段との  
組み合わせ効果より大きく発現しないことによる。この  
理由は明白ではないが、表面での分散配列の状態、PI  
樹脂との絡み、該粉体A自身の形態(特に後述するウ  
ィスカである場合)とが相まって相乗的に作用することが  
考えられる

【0014】そして微細繊維粉体Aの繊維の意味は、一般にチョップド繊維と言われている直径数 $\mu\text{m}$ 程度、長さ  
1~3mm程度の単なる単繊維であるもの、更にはウ  
ィスカと呼ばれている、1軸方向に結晶成長させて得ら  
れる直径3nm~数 $\mu\text{m}$ 、長さ数 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ 程度  
の単結晶(ヒゲ結晶)繊維のことを言う。後者のウ  
ィスカ状繊維はより好ましいものである。具体的化合物とし  
ては、例えば線膨張係数が $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ オーダの範囲にあるチョップドガラス繊維、チタン  
酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケ  
イ素、アルミナ、黒鉛等の各ウィスカが示される。これ  
は比重が2.5~4の間にあり、且つ若干嵩高いことも  
好ましい理由である。このことは(後述する)成形原料  
との混合分散性が比較的良好であり、且つ成形で発現す  
る表面部分への偏在分散がより容易に行われるからであ  
る。更にはチタン酸カリウム又はホウ酸アルミニウムの  
各ウィスカがより効果が助長されるので好ましい。

【0015】微細繊維粉体Aの混合量は、PIフィルム  
基体の表面部分に偏在分散することで前記の作用効果を  
好ましく発現するのに必要な量ということになるが、こ  
れを具体的に例示するならば、PI系樹脂に対して1~  
15重量%、好ましくは2~10重量%である。これは  
1重量%未満では、前記作用による密着効果が実質的に  
発現しなくなる。一方15重量%を超えると該密着効果  
も低下傾向になるばかりか、耐屈曲性が低下し、特に折  
曲げ使用形態ではクラックが入り易くなるということに  
よる。該粉体Aは、可能な限り少量添加が良いが、この  
点では前記ウィスカ状のものがより効果的である。これ  
は該フィルム表面が、より大きな密着力発現に有利な微  
細凹凸面になり易いことと、特に無端管状のフィルムの  
場合は、円周方向に面状に並び易いことにもよる。

【0016】前記A・PIフィルムが無端管状フィルム

状でも使用されるが、この場合に例えば更に導電性カー  
ボンブラック粉体(以下CB粉体)を全体に均一分散し  
て、該フィルムの非表面部分に半導電性も付与すること  
ができる(請求項6、7)。これは該フィルムが、例え  
ばカラー複写機のベルト状感光体とか、ベルト状転写兼  
加熱定部材として使用される場合に有効であるからであ  
る。つまり半導電性を有することで低い印加電圧でもつ  
て必要とする量で容易に帯電できて、且つタイムリーに  
徐電すると言う条件制御がし易くなるからである。従っ  
てCB粉体も表面部分に多くなるような分散状態を探る  
と、かかる作用はし難くなるばかりか、導電性金属薄膜  
層(2B)の密着性も悪くなる方向に作用するようになる。

【0017】又前記CB粉体が選択されるのは、まず仮  
に成形原料に微細繊維粉体Aと共に混合し、後述する遠  
心成形法によって無端管状フィルム状に成形し製造する  
場合、該微細繊維粉体Aは表面部分に、CB粉体は全体  
に均一に分散すると言う作用がより有効に働くからであ  
る。これは他の導電性剤よりも、特に嵩密度が極めて小  
さいことによるものである。又成形原料との混合分散も  
し易く、且つ比較的少量の混合量で所望する電気抵抗値  
を得ることができるからである。ここで所望する電気抵  
抗値は、体積抵抗値で示すならば $10^2 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、望ましくは $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ である。

【0018】前記CB粉体は、製造原料(天然ガス、ア  
セチレンガス、コールタール等)と製造条件(燃焼条  
件)とによって種々の物性(電気抵抗、揮発分、比表面  
積、粒径、pH値、DBP吸油量等)を有したものがあ  
る。可能なかぎり少量の混合分散でもって、より低い電  
気抵抗値が容易に得られるようなCB粉体、例えばスト  
ラクチャーの発達した導電指標の高いものとか(これは  
アセチレンガスを原料として製造して得たCB粉体に多  
い)、或いは導電指標はあまり高くないが、pH値を低  
くするような、揮発成分を多く含有するようなCB粉体  
を選ぶのが良い。しかしながら、少量添加で、より低い  
電気抵抗値が得られるようなCB粉体は、付与される電  
気抵抗値にバラツキが発生し易い場合もあるので、その  
点事前に十分チェックして支障をきたさないように適正  
なCB粉体を選ぶのがよい。かかる意味から具体的な混  
合量を例示するならば、PI系樹脂に対して3~20重  
量%、好ましくは5~15重量%である。

【0019】前記A・PIフィルムについては前記の通  
りであるが、ここで該フィルムの製造手段について説明  
しておく。

【0020】まず製造原料(成形原料)であるPI系樹  
脂溶液を調製する。ここでPI系樹脂が熱可塑性PI樹  
脂とPAI樹脂、熱硬化性PI樹脂の場合では異なる。  
一般に前二種は、イミド化されていても有機溶媒に溶解  
する性質を有しているので、少なくとも二成分(芳香族  
テトラカルボン酸二無水物又は芳香族トリカルボン酸一

無水物と芳香族ジアミン)の当量モル量を有機溶媒中で重合反応し、イミド化まで進め、一挙に熱可塑性PI樹脂溶液又はPAI樹脂溶液として得る。しかしながら、後者の場合には反応をイミド化まで進めると有機溶媒に不溶になるので、一挙に熱硬化性PI樹脂溶液として得られない。この場合にはその前駆体、つまりポリアミド酸(以下PA酸)の段階で反応を止めてPA酸溶液として得る必要がある。

【0021】熱可塑性PI樹脂、PAI樹脂又はPA酸にしてもフィルムとしての優れた物性が得られるに十分な重合度に至るまで反応を進める必要があるが、得られる各溶液濃度(つまり固形分濃度)は成形に都合の良い濃度で得ると言うことになる。仮に反応で得られた濃度が高い場合には、反応で使用した有機溶媒と同じ溶媒で希釈して調整すればよい。一般に溶液粘度は0.5~5 Pa・sの範囲で調整するのが良い。尚前記有機溶媒は、一般にPI系樹脂の溶媒として知られる、N-メチルピロリドン(以下NMP)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン系の有機極性溶媒である。

【0022】次に前記得られたPI系樹脂溶液(以下バージン原液)に所定量の微細繊維粉体A又は該粉体AとCB粉体とが添加され混合分散されるが、この時に分散性を良好するために、例えばフッ素系の界面活性剤等を添加しても良いが、添加するにしても該樹脂に対して1重量%程度以下、できるだけ少量に留めるのがよい。混合手順は次のようにするのがよい。まず添加したならば攪拌羽根付きのミキサーで予備的に十分混合する。そしてこの予備混合液をボール(セラミックス製)ミル攪拌混合機に移し換えて更に混合分散する。この二段混合で十分に分散混合される。脱泡を必要とする場合は、ゆっくりと攪拌しながら速やかに行うのがよい。

【0023】そして前記調製された製造原液は、長尺フィルム又は無端管状フィルムに成形されるが、ここで主たる成形条件は微細繊維粉体が表面部分に多く偏在分散し、CB粉体は全体に均一分散されるようにすることである。それには次のような方法が好ましく例示できる。

【0024】まず長尺フィルムから説明する。まず前記製造原液とバージン原液とが攪拌羽根付きの二つのタンクに入れられるが、製造装置としては概略次のようなものが例示できる。各タンクは、フレキシブルチューブを介して二つのスリット状ノズルに繋がれ、金属ベルト上に配置される。該二つのノズルは該ベルトに対して所定距離をおいて並列で横設されているが、製造原液用の該ノズルは該ベルトの進行方向に対して後方に配置される。該金属ベルトには主として有機溶媒蒸発のため加熱手段が付設されているが、加熱温度は段階的に徐々に高くなるように制御される。該金属ベルトの長さは、主として成形速度との関係によって適宜である。尚、特に製造原液用タンクでは、常に攪拌を行うようにしておくの

がよい。これは常に微細繊維粉体Aを均一分散状態に保つためである。

【0025】そして一定速度で回転進行する前記金属ベルト面に、製造原液がスリットノズルから所定の吐出量で吐出し塗膜される。この場合の吐出は液状でも良いが、噴霧状でも良い。より薄い厚さの制御には後者がよい。次に前記塗膜面に、バージン原液をバージン原液用該ノズルから所定の吐出量で吐出し積層する。後者の吐出のタイミングはずらされるが、そのずらす時間は塗膜された製造原液の表面が若干乾いた状態になる時間であるのがよい。ここで製造原液の吐出量はバージン原液のそれに比較して少なくするが、それは例えば最終得られるA・PIフィルムの全厚の15%以内になるように設定する。これは前記する表面部分に多く偏在すると言う理由からである。積層された該ベルト上の塗膜は、徐々に高温に加熱され含有する有機溶媒が徐々に蒸発除去され進んで行くが、その除去量は70~90%程度として、10~30%は残存するようにしておくのがよい。これは該ベルト上で一挙に全ての該溶媒を除去するのはフィルム面の荒れ等に繋がるので好ましくないからである。従って、ここでの温度は100~200℃程度の範囲内で階段的变化をさせるのが良い。又PA酸使用の場合には、該溶媒の蒸発除去の他にイミド化を行う必要があるが、このイミド化はより高温(例えば250~400℃)で行われるので、該ベルト上では行わずに、別設のトンネル状熱風乾燥炉等を通して行うのが良い。

【0026】そして前記乾燥された金属ベルト上の自己支持性フィルムは、剥離しつつここで一旦巻き取るか又は連続して別途設けられたトンネル状熱風乾燥炉中を連続的に通過して全ての残存溶媒を蒸発除去し所望のA・PI長尺フィルムを製造する。ここでPA酸使用のものについてはイミド化まで行う必要があるので、この場合の温度範囲は100~450℃の範囲として、該乾燥機の温度が出口に行くにつれて高くなるように温度勾配をもって温度制御が行われるようにする。

【0027】次に無端管状のA・PIフィルムの成形方法について説明する。まず無端管状に成形するためには、一般に知られている遠心成形法が好ましく使用される。つまり少なくとも遠心力が作用する回転速度で回転する金属ドラムの内周面を使って成形加熱すが、その装置としては概略次の例示できる。両端開口の金属ドラム(内面はRz=0.5μm程度に仕上げられたクロムメッキによる鏡面仕上げ)が2本の回転ローラ上に(着脱自在に)載置される。該ドラムは、該ローラの回転によって間接回転する機構を採る。そして該ドラム内を加熱するための加熱源(例えば遠赤外線)が外側上部に設けられている。ここで該ローラ内にも加熱源が設けられ、該ドラムの補助的加熱を行う。そして、該ドラム内には、該面から所定間隔離して水平に左右動し、且つ揮発自在機構を有してなる成形原液吐出用スリット状ノズル

が設けられている。該ノズルの出口幅（スリット幅）は、約0.2～3mm、長さは約10～100mmと言ったところである。これにより供給幅と供給量（塗布厚さ）が決まる。そして、少なくとも該ドラムの全体は排気ファンを持った筐体で囲まれるようになっていて、回転成形中に加熱蒸発される有機溶媒を速やかに系外に除去される。勿論、所望するフィルム厚さが自由に得られるように、成形原液の供給量と該ドラムの回転速度と該ノズルの左動又は右動の速度とが自動的に制御されるようにコンピューターが組み込まれてもいる。

【0028】そして前記成形装置による成形手順は、概略次の通り行われる。まず前記ノズルが、金属ドラムの内右端の上位に30～50mm程度離して配置される。そして該ドラムは、コンピューター制御された所定の回転速度で回転を始める。ここで重要なことは、微細繊維粉体Aは、速やかに表面部分に多く偏在するように移動し、CB粉体は当初のままで全体に均一に分散されているように回転速度を制御することである。これには余りにも回転速度を高くすると一挙に大きな遠心力が掛かるので、CB粉体も表面部分に移動するようになる。このことを知って適宜予備実験を通じて、両者バランスの取れる回転速度で行うのが良い。予備実験では、ほぼ5～30rad/sの範囲であれば達成できることを確認している。金属ドラムの回転がスタートすると、スリットノズルからの成形原液の供給がスタートすると同時に該ノズルの右端から左端への移動がコンピューター制御下でスタートする。右端から左端への供給が終わったら直ちに噴射供給を停止し、該ノズルは一旦原位置に自動復帰させ、更に後退させて系外に出される。次に回転し続けている金属ドラムを筐体で囲み、前記加熱源による加熱をスタートし、該ドラム内を所定温度に保つ。この加熱の開始と共に、前記筐体の排気ファンの稼働もスタートする。この時の回転速度は、当初の速度と同じである場合と、更に若干速く又は遅く（一般には前記最初の速度の0.5～2倍程度）する場合がある。ここでの加熱条件は基本的には、有機溶媒の蒸発温度よりも高いが、イミド化温度（250～450℃程度）よりも低い温度（約100～200℃）とする。これは、ここも前記するように全ての有機溶媒を除去せずに、1部を残存させておく為とPA酸を使うものではイミド化を実質的に進めない為であるが、その他にCB粉体も含有分散するものでは、電気抵抗値の安定性維持の意味もある。

【0029】前記金属ドラムでの成形が終わったならば、該ドラムのままだを又は該ドラムから無端管状フィルムを離脱して別設の熱風乾燥機に入れて、残存する有機溶媒の除去と、PA酸による場合にはイミド化を行い無端管状のA・PIフィルムを得る。従って熱風温度は、100～450℃程度の温度範囲であるが、昇温に際してはいずれの場合も徐々段階的に昇温し、その温度で一定時間加熱するのがよい。ここで特に熱風を加熱媒体と

するのは、単なる加熱に比べて、発生する残存溶媒とイミド化の際に発生する縮合水が速やかに系外に除去するためである。その結果後述する導電性金属薄膜層（2B）の密着力もより強くなる、表面状態にもなると言うものである。

【0030】尚、（前記金属ドラムから無端管状フィルムを離脱せずに）該ドラムに装着したままで熱風加熱する場合と離脱して熱風加熱する場合との差は、マトリックスであるPI系樹脂による。つまり残存有機溶媒の蒸発につれて収縮傾向のある該樹脂（例えば主鎖にエーテル結合等を有しないベンゼン核のみで結合するPI樹脂）は、一旦離脱して加熱するし、そうでない該樹脂（例えば主鎖にエーテル結合等を有するPI樹脂）は該ドラムのままで加熱すると言うことである。ここで一旦離脱して加熱する該フィルムについては、そのまま乾燥機に入れるのではなくて、これを中空管状金型（フィルムの内径よりも若干小さ目の外径）に嵌挿してこの金型を乾燥機に入れ加熱するのが良い。これは収縮を規制するためである。

【0031】そして前記の通り成形して得られたA・PIフィルムは、表面金属化のために、まず導電性金属Bでもって導電性金属薄膜層（2B）が形成される。つまり該薄膜層は、特に導電性金属Bの物理的薄膜形成手段によって形成されるが、該手段は一般に知られている真空蒸着法、イオンプレーティング法又はスパッタリング法のいずれかを言う。就中特にスパッタリング法が効果的である。つまり該手段を使うことで、他のいかなる手段（例えば無電解メッキ法、化学的又は物理的方法による表面活性化法）よりも、該フィルム面との密着力が高く、そして該層自身の性能品質（純度、緻密、低電気抵抗等）が良く、更にもう一つの手段である電解メッキによる導電性金属厚膜層（3）の形成も円滑に行われ、高い密着力をもった金属厚膜が容易に形成されるというものである。尚、ここで該フィルム面との密着力が良いことに対する効果は、次のような作用機構によることが想定される。高速で飛び出した導電性金属Bの（活性）分子が、該フィルム表面に（突出）存在している微細繊維粉体Aを攻撃し、（物理）化学的に軽い結合をする結果ではではなかろうか。

【0032】前記導電性金属Bとしては、微量の電流でも迅速に流れる、単体金属又はその合金であるが、その電気抵抗値としては約 $10^{-4} \Omega/\square$ 以下のものである。具体的には銅、ニッケル、銀、白金、錫、カドニウム、アルミニウム又はこれらを主成分とする各合金等が例示できる。就中密着力の点でより好ましいものは銅、ニッケル又はアルミニウムである。ここで導電性が必要であるのは、次に行う電解メッキの際の有効な電極として使うためでもある。

【0033】前記導電性金属Bによるの薄膜層の厚さは、前記電極として有効に作用するのに必要な最低限の



厚さと、余りにも薄層であると密着力にも悪影響することと、該薄膜層面が平滑面になっている方が良いと言ったことを考慮して決められる。かかる点から例示すれば 100~1000nm、好ましくは 300~700nm である。

【0034】前記物理的薄膜形成手段で例示する各方法の形成条件は、一般的に使われている中で行えるが、ここでは好ましい方法として挙げるスパッタリング法について例示しておく。まず A・P I フィルムが長尺フィルムである場合は、ウェブ巻き状態で巻き取りローラと共にスパッタ（カソードはプレーナ型マグネトロン）装置の真空室（スパッタ室）内に配置する。微細繊維粉体 A を表面に有する該フィルム面は、所定距離を置いてプレーナ上の導電性金属 B ターゲットに向けて配置されている。真空室内のスパッタ時圧力は、一般にアルゴン置換で  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  Pa、スパッタ時電圧電流は  $3 \sim 15 \text{ W/cm}^2$ （DC・0.2~0.5kV）程度、そして特にスパッタ温度（真空室内の維持温度）は 80~160℃、好ましくは 90~140℃にするのが良い。スパッタ速度（巻き取り速度）は、スパッタ時電圧電流の強さ、望む薄膜層（2B）の膜厚によって決まるので、これについては事前チェックにて決めるのが良い。ここで特にスパッタ温度（真空室内の維持温度）を 80~160℃にするのは、M・P I フィルムが仮に 200℃近辺で使用されても、表面金属化層が剥離するような危険もないからである。つまり耐熱密着性の付与に有効であると言うことである。尚、特に A・P I フィルムが使用されることで、一般的に行う前処理（化学的又は物理的处理）は行う必要はないが、より確実に安心できる密着性を得るためには、行った方が望ましい。この前処理も、化学的よりもプラズマ放電処理とかサンドブラスト等による物理的方法が好ましい。該フィルム面の微細繊維粉体 A がプラズマによってダメージを受けこれが更なる密着性の向上に繋がるのではないかと考えられる。

【0035】そして A・P I フィルムが無端管状である場合のスパッタリングは、次のようにして好ましく行われる。まず前処理、スパッタ時圧力、温度及びスパッタ時電圧電流の条件については、前記で例示する範囲で行なわれるが、形状が無端管状フィルムであり、そしてこれの複数本を一度にスパッタするために次のような工夫が採られる。まず真空室は縦型のドラム状とし、このドラムの内壁には一本の導電性金属 B ターゲット（カソード）が縦設される。一方該ドラムの下には回転するターンテーブルが設けられ、そして該テーブルの外縁には、円筒体が等ピッチで該ターゲットと一定距離を置いて対峙して立設されている。この円筒体は、該フィルムを嵌挿保持するためのものであり、該ターンテーブルの回転と共に自転もする機構を採っている。このような構造にしておけば、所望する導電性金属 B 薄膜層の厚さを得る

ために、次の二つのことができる。その一つは該円筒体の自転速度を一定にし、該ターンテーブルの回転（速度と回転数）によって該厚さのコントロールを行う。その二つは該ターンテーブルの回転速度を一定にし、該円筒体の自転（速度と回転数）によって該厚さのコントロールを行う。いずれの方法で行うかは全体の処理効率との関係から決まるが、少なくとも一本の該無端管状フィルムの場合では、後者の方法が採られる。

【0036】尚、前処理としてグロー放電を行う場合は、スパッタと異なり、カソードと A・P I フィルムとの距離は近接（例えば 10~20mm）にするが、該カソードはターゲットと同じものが使用される場合もあればそうでない場合もある。スパッタがアルミニウムの場合には、他の金属 B をカソードにもってくる方が好ましい。原因は良く判らないが、密着力の改善効果はなく、逆に低下することさえある。その点例えばクロムニウムをカソードとする、該グロー放電処理は有効である。

【0037】次に前記 A・P I フィルム面に形成された導電性金属薄膜層（2B）の上に、電解メッキによって導電性金属厚膜層（3）が積層され、目的とする M・P I フィルムが形成される。まず導電性金属厚膜層（3）の導電性金属は、前記導電性金属薄膜層（2B）で言う電気抵抗率と同等又はそれよりも低抵抗の良導体で、効率良く且つ該金属薄膜層（2B）と一体的に鍍着される金属であれば特定するものはないが、一つの好ましい条件としては、該金属薄膜層（2B）と同じ導電性金属又はそれ以上の良導体であるのがよい。これはより優れたプリント回路とか、電気誘導発熱ができるからである。具体的に好ましいものは銅又はニッケルの厚膜層である。これらの金属を該金属薄膜層（2B）に鍍着するためには、この金属の無機化合物の水溶液が電解液として用いられることになる。

【0038】前記厚膜層（3）の膜厚は、該薄膜層（2B）のそれよりも厚く形成されることが必要（例えば前記プリント回路機能とか、誘導発熱機能の有効な発現のために）であるが、しかし必要以上であることは、柔軟性の点とか、屈曲使用の際に剥離と言った危険性があるので好ましくない。又該薄膜層の膜厚も導電に有効に作用するので、その分該厚膜層の厚さを薄く設定することもできる。かかる点から妥当な範囲は 1~50μm、好ましくは 2~30μm である。

【0039】電解メッキは、前記フィルム形状がウェブ状でも無端管状でも本質的に差はなく、下地層である導電性金属薄膜層（2B）を陰極として、導電性金属を含有する電解液で行われるが、そのメッキ条件も一般に行われている範囲である。例えば金属厚膜層（3）が銅によりなる場合は、電解液としては硫酸銅及び硫酸を主成分として、これに光沢剤の少々を添加したメッキ浴に浸漬し、浴温度約 20~40℃、陰極電流密度約 1~7 A/dm<sup>2</sup>、陽極/陰極面積比 1:1、空気攪拌と濾過

(渦状態)は常時行われる。メッキ時間は事前の条件設定により適宜である。又ニッケルによりなる場合は、例えば硫酸ニッケル、塩化ニッケル及びホウ酸を主成分とするメッキ浴を用いて、他は前記とほぼ同じ条件範囲で行われる。尚この電解メッキを行う前に、導電性金属薄膜層(2B)の表面を脱脂洗浄しておくのが良い。

【0040】前記によりなるM・PIフィルムは、従来に増してより一層優れた特性をもってなることで、多方面でより多用されるようになる。例えばよりフラインターン化と、より高い耐熱性を要求されるFPC基板分野をはじめ、カラー複写機の電磁誘導加熱方式を採り入れた定着器部材(ロール状又はベルト状)として有効に使用される。尚、該カラー複写機の定着器部材としての使用の場合には、より高い離型性の付与のために、無端管状の該フィルムに更にフッ素系樹脂による表面被覆処理が行われる。

#### 【0041】

【実施例】以下比較例と共に、実施例によって更に詳述する。尚、本例における剥離性と線膨張係数とは、次の方法により測定されたものである。

#### ●剥離性

得られた無端管状のM・PIフィルムを張力2N/cmでもって2本の回転ローラ(30mm直径)に張架し、150℃に加熱(該回転ローラの1本に加熱源が内蔵され、その温度が150℃にコントロールされている)、速度20rpmで5時間回転し続け、停止してセロテープ(登録商標)にて同一場所を3回繰り返し剥離(急激剥離)し、その有無を見たものである。

#### ●線膨張係数(cm/cm/℃)

各層を形成するPI絶縁層とPI半導電層に相当する各フィルムを作製し、これをサンプルとして、各々について次の条件で測定したものである。測定器は株式会社島津製作所製の熱機械分析装置TMA-50の熱分析システムTA-50WS、サンプルは周方向にカットした長さ10mm、この長さの範囲で、測定温度は100~200℃の範囲で、5℃/分の速度で昇温しつつ連続測定した。得られた各点での線膨張係数を平均して算出し該係数とした。

【0042】(実施例1)まず3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとの当量をNMP溶媒中、20℃で重縮合反応させて、固形分濃度13.5重量%の芳香族PA酸溶液1(溶液粘度1.8Pa·s)を3kg合成した。そしてこの1kgを採取し、これに微細繊維粉体Aとしてホウ酸アルミニウムウイスカ(線膨張係数4.2×10<sup>-6</sup>cm/cm/℃、比重約3.6)3.0gをまず羽根付きの攪拌機で攪拌しつつ予備的混合し、更にこれをボールミルに移し換えて十分に混合分散した。以下これを成形原料1と呼ぶ。尚、該PA酸溶液1の一部を採取し、これをガラス板に流延して、加熱乾燥して溶媒の除

去とイミド化とを行いポリイミドフィルムとし、この線膨張係数を測定したところ1.8~2.2×10<sup>-5</sup>cm/cm/℃であった。

【0043】次の前記得られた成形原料1を用いて次の条件で遠心成形を行い、まず無端管状PA酸フィルムに成形し、そして前記ウイスカ表面偏在のA・PIフィルムを得た。

【0044】遠心成形条件は次の通り。成形装置としては本文中で説明した構造のものであり、条件は次の通りとした。

◎金属ドラム・・幅450mm、内径360mm、

◎成形原料1の供給量・・該ドラムの回転をゆっくりとスタートし、その速度に合わせてスリットノズルを右から左へ移動しつつ、合計275gの該原液1を供給して全周面に塗布した。

◎回転速度と加熱・・120℃に向かって加熱を開始すると共に、18rad/sの速度に向かって徐々に回転速度を上げた。該温度と該速度に到達してから120分間回転加熱した。自己支持性のある該フィルムが該ドラム内周面で成形された。

【0045】そして前記得られた無端管状PA酸フィルムを金属ドラムから剥離し、これを外径353mm、幅400mmの中空管状金型に嵌挿してこれを熱風乾燥機に入れ、90分を要して450℃まで加熱し、更にその温度で30分間加熱した。冷却して該乾燥機から取り出し脱挿して無端管状A・PIフィルムを得た。得られた該フィルムの厚さは50μm、外径は353mmであり、そして端部の一部をカットして、この断面をSEMにて観察したら表面部分(厚さ約3μm程度の領域)にホウ酸アルミニウムウイスカが観察され、内部には全く見られなかった。

【0046】そして前記得られた前記A・PIフィルム(サイズ・幅360mmにカット仕上げ、外径353mm)の表面に次の条件でスパッタリングして、ニッケルの薄膜層2Bを形成した。

◎スパッタ装置・・概略本文中に記載したものであるが、ターンテーブル上には一個の円筒体(外径352mm、高さ370mm)を固定し、これに該フィルムを嵌着した。

◎スパッタ条件・・ターゲットは幅100mm、長さ380mmのニッケル板を縦に該フィルムと対峙して壁面に固定し、真空度はアルゴン置換で10<sup>-3</sup>Torr、真空室内温度100℃、該ターゲットと該フィルム面との距離は15mm、該ターンテーブルを1m/分の速度で回転しつつ、出力電圧6.5W/cm<sup>2</sup>にて15分間スパッタした。

【0047】前記A・PIフィルム表面には、極めて均一にニッケル薄膜層2Bが形成され、該層の厚さを測定したら500nmであった。そしてセロテープで同一場所を3回繰り返し剥離テストしたが、剥離は一切なかつ



た。

【0048】次に前記得られたフィルムのニッケル薄膜層 2B 上に、次の条件で電解メッキを行い、ニッケルの導電厚膜層 3 を積層した。30℃に温調されたワット浴ニッケル液を電解液とし、これに円筒状に支持された該フィルムを浸漬して、陰極電流密度  $5 \text{ A/dm}^2$  で 10 分間渦電解を行った。終わったら全体を十分に洗浄し、乾燥して製品にした。該フィルムの全体は若干固い状態になったが、屈曲には何ら問題になるような固さではなかった。積層されたニッケル層はムラなく均一で、厚さは  $20 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$  (20 カ所測定平均) であった。そしてこの M・P I フィルムの両サイドを 15mm カットして、これについて前記条件で剥離性をテストした。その結果 20 カ所に渡ってセロテープ剥離を試みたが、一切剥離はなかった。尚、表面抵抗率は  $10^{-3} \Omega/\square$  桁であった。尚、この無端管状 M・P I フィルムを図 1 で図解しておく。枝番 (1b) は該フィルム全体を斜視図で示し、(1c) はその D-D 断面図で、1 はホウ酸アルミニウムウイスカ 1a 表面偏在の A・P I フィルム、2B はニッケル薄膜層、3 はニッケル厚膜層である。

【0049】(実施例 2) ピロメリット酸二無水物と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの当モル量を NMP 溶媒中、20℃で重縮合反応させて、固形分濃度 固形分濃度 13.7 重量%の芳香族 PA 酸溶液 2 (溶液粘度  $1.9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) を 3 kg 合成した。そしてこの 1 kg を採取し、これに微細繊維粉体 A としてチタン酸カリウムウイスカ (線膨張係数  $6.8 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ 、比重約 3.3) 5.0 g を、まず羽根付きの攪拌機で攪拌しつつ予備的混合し、更にこれをボールミルに移し換えて十分に混合分散した。以下これを成形原料 2 と呼ぶ。尚、該 PA 酸溶液 2 の一部を採取し、これをガラス板に流延して、加熱乾燥して溶媒の除去とイミド化とを行いポリイミドフィルムとし、この線膨張係数を測定したところ  $2.2 \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$  であった。

【0050】次の前記得られた成形原料 2 を用いて次の条件で遠心成形を行い、まず無端管状 PA 酸フィルムに成形し、そして前記ウイスカ表面偏在の A・P I フィルムを得た。

【0051】遠心成形条件は前記実施例 1 と同一条件で行った。実施例 1 と同じ状態で自己支持性のある無端管状の PA 酸フィルムが金属ドラム内周面で成形された。

【0052】そして前記の金属ドラムを回転ローラからはずして、このまま熱風乾燥機に入れ、90 分を要して 400℃まで加熱し、更にその温度で 30 分間加熱した。冷却して該乾燥機から取り出し、剥離して無端管状 A・P I フィルムを得た。得られた該フィルムの厚さは  $51 \mu\text{m}$ 、外径は  $353 \text{ mm}$  であり、そして端部の一部をカットして、この断面を SEM にて観察したら表面部

分 (厚さ  $4 \mu\text{m}$  程度の領域) にチタン酸カリウムウイスカが観察され、内部には全く見られなかった。

【0053】次に前記得られた前記 A・P I フィルム (サイズ・幅  $360 \text{ mm}$  にカット仕上げ、外径  $353 \text{ mm}$ ) の表面に次の条件でスパッタリングして、銅の薄膜層 2B を形成した。ターゲットとして銅、出力電圧として  $6.2 \text{ W/cm}^2$  とする以外は実施例 1 同じでスパッタした。

【0054】前記 A・P I フィルム表面には、極めて均一に銅薄膜層 2B が形成され、該層の厚さを測定したら  $500 \text{ nm}$  であった。そしてセロテープで同一場所を 3 回繰り返し剥離テストしたが、剥離は一切なかった。

【0055】次に前記得られたフィルムの銅薄膜層 2B 上に、次の条件で電解メッキを行い、銅の厚膜層 3 を積層した。25℃に温調された銅の電解液に、円筒状に支持された該フィルムを浸漬して、陰極電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  で 7 分間渦電解を行った。終わったら全体を十分に洗浄し、乾燥して製品にした。該フィルムの全体は若干固い状態になったが、屈曲には何ら問題になるような固さではなかった。積層された銅層はムラなく均一で、厚さは  $8 \pm 1.0 \mu\text{m}$  (20 カ所測定平均) であった。そしてこの M・P I フィルムの両サイドを 15mm カットして、これについて剥離性をテストした。20 カ所に渡って剥離を試みたが、一切剥離はなかった。尚、表面抵抗率は  $10^{-4} \Omega/\square$  桁であった。

【0056】(実施例 3) 実施例 1 で得た芳香族 PA 酸溶液 1 から 1 kg を採取し、これに該例と同じホウ酸アルミニウムウイスカの 3.0 g と CB 粉体 (体積抵抗率  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 20.0 g (固形分に対して 12.7 重量%) とを、まず羽根付きの攪拌機で攪拌しつつ添加して予備的混合し、更にこれをボールミルに移し換えて十分に混合分散した。以下これを成形原料 3 と呼ぶ。

【0057】そして前記成形原料 3 を用いてまず遠心成形した。この場合の遠心成形条件は、実施例 1 に従ったが、金属ドラムの回転速度は  $13 \text{ rad/s}$  とし、回転・加熱時間は 140 分間とした。自己支持性のある該フィルムが該ドラム内周面で成形された。

【0058】そして前記得られた無端管状 PA 酸フィルムを金属ドラムから剥離し、実施例 1 と同様条件で中空管状金型に嵌挿して熱風乾燥機に入れて加熱した。冷却して該金型から脱挿して無端管状 A・P I フィルムを得た。得られた該フィルムの厚さは  $57 \mu\text{m}$ 、外径は  $353 \text{ mm}$  であり、そして端部の一部をカットして、この断面を SEM にて観察したら実施例 1 と同様に表面部分にホウ酸アルミニウムウイスカが集まり、CB 粉体も該ウイスカ部分にも混散され、内部全体に均一に分散していることが観察された。そして表面と裏面との表面抵抗率 (印加電圧  $250 \text{ V}$ ) 測定したところ、各々  $1.3 \times 10^{12} \Omega/\square$  と  $1.1 \times 10^{12} \Omega/\square$  であった。これからも CB 粉体は全体に均一に分散されていることが判

る。

【0059】そして前記得られたA・PIフィルム(サイズ・幅360mm、外径353mm)の表面に次の条件でスパッタリングして、銅の薄膜層2Bを形成した。スパッタ条件は、スパッタ時間を20分間とする以外は実施例2と同じで行った。極めて均一に銅薄膜層2Bが形成され、該層の厚さを測定したら600nmであった。そしてセロテープで同一場所を3回繰り返し剥離テストしたが、剥離は一切なかった。

【0060】次に前記得られたフィルムの銅の薄膜層2B上に、次の条件で電解メッキを行い、銅厚膜層3を積層した。電解メッキ条件は時間を10分間とする以外は実施例2と同じで行った。極めて均一にムラなく銅厚膜層3が形成され、該層の厚さを測定したら10±1.3μm(20カ所測定平均)であった。そしてこのM・PIフィルムについても実施例2と同様に剥離性をテストしたが、20カ所に渡って剥離を試みたが、一切剥離はなかった。

【0061】(比較例1)実施例2で得た芳香族PA酸溶液2の1kgを採取し、同様条件でチタン酸カリウムウイスカを十分に混合分散し、これを成形原料として該例と同一条件で遠心成形し、引き続き熱風乾燥機で同様に加熱して、完全脱溶媒とイミド化とを行い該ウイスカ表面偏在のA・PIフィルムを得た。

【0062】そして次の条件で前記A・PIフィルムの全表面(前記ウイスカ面)に、ニッケルの無電解メッキを行った。まず該フィルムの表面を90℃のカセイソーダ水溶液(20g/l)に5分間浸漬した後、十分に水洗乾燥して、表面前処理を行った。次にこれを塩化パラジウム、塩化スズ及び塩酸を主成分とする水溶液の室温で10分間浸漬し、引き上げて十分に水洗乾燥し、これを更に塩酸水溶液に浸漬した(スズの除去の為)。この表面にはパラジウムが付着され、次に行う無電解のための触媒活性核となっている。

【0063】そして硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ及びクエン酸アンモンを無電解メッキ浴として、温度35℃に温調し、前記の処理A・PIフィルムをこれに10分間浸漬した。十分に水洗乾燥した。

【0064】次に前記得られたニッケル無電解メッキ層を陰極として実施例1と同一条件にてワット浴ニッケル液に浸漬してニッケルの電解メッキを行った。積層されたニッケル層の厚さは24.7±3.7μmであった。

【0065】前記得られた管状フィルムについて実施例1と同じ剥離性テストを行ったところ、回転開始後30分でニッケル層の部分的に剥離が始まり、60分でほぼ全部が剥離状態になったので、本テストは中止した。剥離の状態を見ると、基板(A・PIフィルム)とニッケル無電解層の間での剥離であった。

【0066】(実施例4)(電磁誘導加熱テスト例)まず実施例3で調製した成形原料3を用いて、該例に従

って遠心成形→熱風乾燥→銅のスパッタリング→銅の電解メッキを行い、該例と同じ銅金属化M・PI無端管状フィルムを得た。

【0067】一方、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとのコポリマ(融点約305℃)を使って、環状ダイス(温度380℃)からインナサイジング(温度80℃)しつつ溶融押出しをして(延伸は縦方向に1.1倍)厚さ60±7μm、内径355mmの無端管状フッ素樹脂フィルムを成形した。

【0068】そして前記銅金属化M・PI無端管状フィルムを実施例1で使用した中空管状金型に嵌着して、この上に前記無端管状フッ素樹脂フィルムを被着して真空熱風乾燥機に入れて、120℃で30分間加熱した。この真空加熱により該フッ素樹脂フィルムは、銅層を酸化することなく、且つ酸素を排除しつつ強固に収縮密着させることができた。そして更に360℃に昇温して10分間加熱した。常温に冷却して該乾燥機から取り出した。該フッ素樹脂フィルムは該M・PI無端管状フィルムの銅層面に強固に溶融密着されていた。以下フッ素樹脂被覆PIフィルムと呼ぶ。

【0069】そして前記フッ素樹脂被覆PIフィルムをベルト回転状態に装備して、該ベルト内に電磁誘導発熱コイルを配置し、120Wの電力を印加して、該ベルトの表面温度を測定した。その結果直ちに発熱し160℃に達して一定になった。電磁誘導作用により有効に発熱することも確認できた。尚、ここでフッ素樹脂を被着したもので本テストを行ったのは、トナー定着は紙との離型性も必要であるので、その機能を付与した状態を仮定して行ったものである。該樹脂の被覆方法には種々あるが、ここで行った予めチューブにしたものを使う本方法がより効果的である。

【0070】

【発明の効果】本発明は、前記の通り特定の物質が表面に偏在分散されてなるPI系フィルムに、特にスパッタリング等の物理的薄膜形成法と電解メッキ法とが組み合わさることで、表面導電金属化された該フィルムであるので、次のような効果を奏する。

【0071】表面導電金属化層と前記PI系フィルム面との密着性を大幅に向上させることができた。この密着性は該フィルムがフラット状である場合は勿論であるが、特に無端管状であって、ベルト回転状態で、且つ加熱下で使用されても実用レベルに改善された密着力を有している。

【0072】前記金属化PI系フィルムに前記特定物質が混合分散されてはいるが、しかしその分散状態が表面部分であることで、PIフィルム自身の本質的特性を低下させるようなこともなく全体構成をとることがができる。

【0073】スパッタリング等による導電薄膜層が高性能・高品質でもって形成されているので、その分電解メ

ツキによる導電層もより薄く形成できる。これは例えばFPC基板として使用する場合に、回路の線幅をより細くすることができ、より多くの回路集積に繋がる。

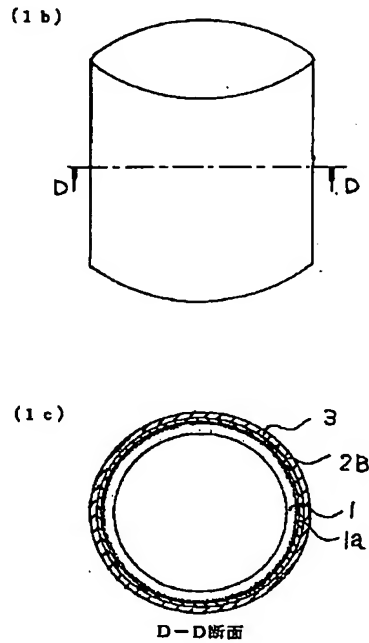
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における無端管状M・PIフィルムの斜視図(1b)とそのD-D断面図(1c)である。

【符号の説明】

- 1 ホウ酸アルミニウムウイスカ1a表面偏在の無端管状PIフィルム  
2B ニッケル薄膜層  
3 ニッケル厚膜層

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード(参考)

C23C 28/02

C23C 28/02

C25D 5/56

C25D 5/56

B

7/00

7/00

J

H05K 1/03

610

H05K 1/03

610N

F ターム(参考) 4F071 AA60 AB18 AB20 AB26 AB27  
AD01 AF54 AF62 AH13 BA02  
BB02 BC01 BC17  
4F100 AA01A AA01H AA16A AA16H  
AA19A AA19H AA31A AA31H  
AA34A AA34H AA37A AA37H  
AB01B AB01C AB10B AB16B  
AB16C AB17B AB17C AD05A  
AD05H AK49A BA03 BA07  
BA10A BA10C DA11 DE01A  
DE01H DG01A DG01H EH66B  
EH71C GB41 GB43 JA02A  
JA02H JA20B JA20C JG01  
JG01A JG01B JG01C JM02B  
YY00A YY00B YY00C YY00H  
4J002 CM041 DE146 DE186 DJ006  
DK006 FA046 FA066 GQ00  
GQ01 GQ02  
4K024 AA03 AA09 AB02 AB15 BA14  
BB11 BC02 GA01  
4K044 AA16 AB02 BA06 BA10 BB03  
BC05 CA13 CA18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINE~~ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**